

团体标准

T/CSTM 00166.1-2020

石墨烯材料表征 第1部分 拉曼光谱法

Characterization for graphene materials Part 1 Raman spectroscopy

2020-03-23 发布

2020-06-23 实施

中关村材料试验技术联盟 发布

目 次

| | |
|--------------------------------|-----|
| 前言 | II |
| 引言 | III |
| 1 范围 | 1 |
| 2 规范性引用文件 | 1 |
| 3 术语和定义 | 1 |
| 4 方法原理 | 1 |
| 5 仪器 | 2 |
| 6 实验条件 | 2 |
| 7 样品制备 | 2 |
| 8 测试参数的选择 | 2 |
| 9 图谱及数据处理 | 3 |
| 10 不确定度评定 | 3 |
| 11 报告 | 5 |
| 附录 A(规范性附录)石墨烯薄膜转移方法 | 6 |
| 附录 B(资料性附录)拉曼光谱校准用有证标准物质 | 7 |
| 附录 C(资料性附录)石墨烯材料的拉曼谱图 | 9 |
| 附录 D(资料性附录)测试报告格式示例 | 11 |
| 附录 E(资料性附录)标准起草单位和主要起草人 | 12 |
| 参考文献 | 13 |

前 言

T/CSTM 00166-2019《石墨烯材料表征》分为三个部分：

- 第1部分：拉曼光谱法；
- 第2部分：X射线衍射法；
- 第3部分：透射电子显微镜法；

本部分是T/CSTM 00166的第1部分。

本部分按照GB/T1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》和T/CSTM 00002-2019《测试方法标准编制通则》给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容有可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由中国材料与试验团体标准委员会基础与共性技术领域委员会（CSTM/FC00）提出。

本标准由中国材料与试验团体标准委员会基础与共性技术领域委员会（CSTM/FC00）归口。

引 言

石墨烯具有高导电性、高韧性、高强度、超大比表面积等特点，在电子、航空航天、新能源、新材料等领域具有广阔的应用前景。拉曼光谱是基于拉曼效应的非弹性光散射分析技术，是由激发光的光子与材料的晶格振动相互作用所产生的非弹性散射光谱，用来对材料进行指纹分析。拉曼散射的强度远小于瑞利散射的强度，但当激发光能量与材料的带间跃迁能量相等或靠近时，发生共振拉曼散射，拉曼散射强度被显著增加。共振拉曼光谱作为一种灵活、无损和高灵敏度的光谱表征方法，被广泛应用于样品结构和成分的特征。拉曼光谱是表征石墨烯材料最常用的、非破坏性的和快速的实验技术手段之一。石墨烯材料拉曼光谱具有数个特征峰，特征峰的某些参数，如峰型、强度或者峰位，常用于表征石墨烯材料。

本部分涉及的拉曼光谱法为石墨烯材料综合表征方法之一。不同方法制备的石墨烯材料在结晶程度、价键结构和微观结构上存在差异，实际应用中需根据样品特点综合多种方法分析。本部分涉及的标准方法与本系列的其它标准一起使用，为石墨烯材料的生产和研究提供技术指导。

石墨烯材料表征 第1部分 拉曼光谱法

1 范围

本部分规定了拉曼光谱法测定石墨烯材料的术语和定义、方法原理、仪器、实验条件、样品制备、测试参数的选择、图谱及数据处理、不确定度评定和报告。

本部分适用于拉曼光谱法的石墨烯材料表征。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 30544.13 纳米科技 术语 第13部分：石墨烯及相关二维材料

GB/T 33252 纳米技术 激光共聚焦显微拉曼光谱仪性能测试

GB/T 36063 纳米技术 用于拉曼光谱校准的标准拉曼频移曲线

3 术语和定义

GB/T 30544.13、GB/T 33252和GB/T 36063中界定的术语和定义适用于本文件。

4 方法原理

4.1 入射激光作用下，石墨烯价带上的电子跃迁到导带上，电子与声子相互作用发生散射，从而可以产生不同的拉曼特征峰。石墨烯的拉曼光谱特征峰主要有D峰、G峰和2D峰(G'峰)。D峰一般出现在1350 cm^{-1} 附近，是由芳香环中 sp^2 碳原子的对称伸缩振动径向呼吸模式引起的，且通常需要缺陷的存在才能激活。G峰主要出现在1580 cm^{-1} 附近，它是由 sp^2 碳原子间的拉伸振动引起的，对应着布里渊区中心的 E_{2g} 光学声子的振动。2D峰(G'峰)是D峰的倍频峰，通常出现在2680 cm^{-1} 附近，是由碳原子中两个具有反向动量的声子双共振跃迁引起的。

4.2 拉曼光谱峰左右对称，且符合洛伦兹或高斯线形。如果几个峰叠加在一起，会出现不对称线形。为了确认每个峰的峰位，需要对谱图进行洛伦兹或高斯拟合。洛伦兹拟合公式见公式(1)和公式(2)。

$$y = y_0 + 2 \frac{A}{\pi} \times \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} \dots\dots\dots \text{公式(1)}$$

$$H = \frac{2A}{\pi w} \dots\dots\dots \text{公式(2)}$$

式中：

x_c 为拉曼谱峰的中心位置，即拉曼频移，单位为 cm^{-1} ；

w 为半峰宽，单位为 cm^{-1} ；

A 为峰面积，单位为光电子数 $\cdot\text{cm}^{-1}$ ；

y_0 为基底的强度值，单位为光电子数；

H 为峰强度，单位为光电子数。

5. 仪器

拉曼光谱仪配置激发波长 450 nm - 650 nm 的激光器。光谱分辨率优于 3 cm^{-1} 。

6 实验条件

6.1 实验环境条件

环境温度为 $(20-25)^\circ\text{C}$ ，使用温度波动范围不超过 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。相对湿度 $\leq 60\%$ 。

6.2 仪器条件

6.2.1 测试前打开激光器，预热和稳定时间按仪器说明书进行操作。

6.2.2 选择拉曼频移范围涵盖 $(100-3200) \text{ cm}^{-1}$ 的有证标准物质，依据 GB/T 36063 在光谱范围内进行线性校准，并做标准曲线。

6.2.3 通过测量标准物质得到的校准曲线来校准样品 D 峰、G 峰、2D 峰的拉曼频移，通过测量拉曼相对强度标准物质得到的校准因子来校准样品的 G 峰和 2D 峰的强度比 I_G/I_{2D} 、D 峰和 G 峰的强度比 I_D/I_G 。

6.2.4 仪器校准方法参见 GB/T 33252 和 GB/T 36063。

7 样品制备

7.1 石墨烯薄膜通过溶液刻蚀法转移到基底上，宜使用表面覆盖有 300 nm 或 90 nm SiO_2 层的 Si 基底，参见附录 A。

7.2 粉体样品铺陈到基底上，用干净的小勺或载玻片轻压样品使样品铺平。宜使用 Si、玻璃、石英、表面覆盖有 300 nm 或 90 nm SiO_2 层的 Si 等基底。

7.3 浆料样品用滴管或移液枪滴涂在基底上。宜使用 Si、玻璃、石英、表面覆盖有 300 nm 或 90 nm SiO_2 层的 Si 等基底。拉曼信号较弱时，宜使用真空泵或烘箱去除浆料中的溶剂和表面活性剂等残留物。

8 测试参数的选择

8.1 激发波长

宜使用 450 nm-650 nm 的激发波长，如 488 nm、514 nm、532 nm 或 633 nm。

8.2 激光功率

通过更换衰减片来调节入射到样品上的激光功率，避免样品被激光加热和损伤，测定所用激光功率，激光能量宜小于 5 mW。

8.3 积分时间

根据待测样品设定总积分时间，总积分时间宜小于 60 s。

8.4 狭缝宽度

狭缝宽度的大小对拉曼信号强度和分辨率都有影响。宽度越大，衍射强度越大，但分辨率越差；反之，宽度越小，衍射强度越弱，而分辨率越好。

8.5 光栅

光栅的刻线密度越高，色散能力越强，光谱分辨率越高。光栅刻线密度过高会损失拉曼光谱的单次测试范围以及测量效率。

8.6 扫描范围

(100-3100) cm^{-1} 。

8.7 样品测试

对石墨烯薄膜，宜测试包含样品中部和边缘的至少 6 个位置。对粉体和浆料，宜在样品瓶的上、中、下至少 6 个位置取样进行测试。

9 图谱及数据处理

9.1 扣背景处理

通过暗修正或暗减法扣除探测器、热电荷等干扰因素引起的背景噪声。

注：部分拉曼测试软件测试过程中可调用背景并进行扣除，此时获得的拉曼光谱无需再进行扣背景处理。

9.2 拉曼特征峰的确定

通过洛伦兹或高斯拟合确定拉曼光谱特征峰的拉曼频移、半峰宽和强度值。

注：部分拉曼分析软件有自动寻峰功能，其原理基于洛伦兹或高斯拟合，获得的拉曼光谱无需再进行拟合，可直接记录获得的拉曼特征峰数据。

10 不确定度评定

10.1 校准引入的不确定度

校准引入的不确定度包括标准物质引入的不确定度和校准曲线引入的不确定度。

——标准物质引入的不确定度见 u_{RM} 公式(3)：

$$u_{RM} = u_{\Delta\nu_{RM}} \dots\dots\dots \text{公式(3)}$$

式中：

$u_{\Delta\nu_{RM}}$ ——标准物质拉曼频移的标准不确定度。

——校准曲线 $y = a + bx$ 引入的不确定度 u_{plot} 见公式(4):

$$u_{plot} = \frac{S}{b} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\overline{\Delta v_m} - \overline{\Delta v_{RM}})^2}{S_{xx}}} \dots\dots\dots \text{公式(4)}$$

式中:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [\Delta v_{m,j} - (a + b \cdot \Delta v_{c,j})]^2}{n-2}} \dots\dots\dots \text{公式(5)}$$

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (\Delta v_{c,j} - \overline{\Delta v_{RM}})^2 \dots\dots\dots \text{公式(6)}$$

S —剩余标准偏差;

A —拟合直线的截距;

B —拟合直线的斜率;

P —待测样品拉曼频移的测量次数;

N —标准物质拉曼频移测量的次数;

S_{xx} —标准物质拉曼频移测量结果与平均值的平方和;

$\overline{\Delta v_m}$ —待测样品拉曼频移的测量平均值;

$\overline{\Delta v_{RM}}$ —标准物质测量 n 次的平均值;

$\Delta v_{m,j}$ —标准物质第 j 次测量的拉曼频移;

$\Delta v_{c,j}$ —标准样品第 j 次测量拉曼频移相对应的标准值。

10.2 测量引入的不确定度

测量引入的不确定度由贝塞尔公式 (7) 计算得到。

$$u_s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \dots\dots\dots \text{公式(7)}$$

式中:

u_s —标准偏差;

\bar{x} — n 次测量的平均值;

x_i —第 i 次测量的值;

n —测量次数。

10.3 合成不确定度

合成不确定度 u_c 包括校准引入的不确定度和测量引入的不确定度等因素, 由公式(8)计算得到:

$$u_c = \sqrt{u_{RM}^2 + u_{plot}^2 + u_s^2} \dots\dots\dots \text{公式(8)}$$

10.4 扩展不确定度

扩展不确定度 U 由公式(9)计算得到:

$$U = k * u_c \dots\dots\dots \text{公式(9)}$$

注*: 取包含因子 $k=2$ 。

11 报告

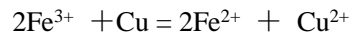
报告包含但不限于以下信息:

- a) 实验环境条件;
- b) 测定试样: 样品名称、来源和编号;
- c) 仪器设备:
 - 1) 设备型号;
 - 2) 测定条件;
- d) 检测结果:
 - 1) 样品的拉曼光谱;
 - 2) D峰、G峰、2D峰的拉曼频移和半峰宽;
 - 3) G峰和2D峰的强度比 I_G/I_{2D} 和D峰和G峰的强度比 I_D/I_G ;
- e) 其他信息:
 - 1) 本部分的版本号;
 - 2) 检测日期;
 - 3) 检测单位及检测人等。

附录 A
(规范性附录)
石墨烯薄膜转移方法

A.1 原理

通过溶液刻蚀法将Cu基底的石墨烯转移到SiO₂/Si基底上。溶液刻蚀法的刻蚀原理如下：



A.2 具体步骤

- 1) 配制 3mol/L 的 FeCl₃ 溶液和质量分数为 4%的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)溶液，PMMA 溶液的溶剂采用丙酮，分别置于烧杯中待用。
- 2) 将铜箔上制备的石墨烯薄膜剪成所需的尺寸，然后固定在旋涂仪上，在石墨烯表面旋涂适量的 PMMA，静置至 PMMA 凝固。
- 3) 将旋涂有 PMMA 的石墨烯薄膜置于 FeCl₃ 溶液中进行刻蚀，待铜箔完全溶解后，石墨烯薄膜会贴附在 PMMA 上。
- 4) 用纱网捞取石墨烯薄膜，并置于去离子水中冲洗干净，然后用丙酮反复清洗溶解掉涂覆的 PMMA，即可得到石墨烯。

附录 B
(资料性附录)
拉曼光谱校准用有证标准物质

B.1 拉曼频移有证标准物质

满足本标准仪器校准需求的拉曼频移有证标准物质有萘(GBW13652)、对乙酰氨基酚(GBW13654)等,拉曼频移特性量值及其扩展不确定度见表B.1和表B.2。拉曼频移校准用标准物质名称与标准物质编号见表B.3。

表B.1 GBW13652萘拉曼频移标准物质

| 拉曼频移(cm^{-1}) | 扩展不确定度 $U(k=2)$ (cm^{-1}) |
|--------------------------|--------------------------------------|
| 513.7 | 2.2 |
| 763.0 | 2.1 |
| 1019.8 | 2.1 |
| 1146.3 | 2.1 |
| 1381.3 | 2.2 |
| 1463.5 | 2.3 |
| 1576.3 | 2.0 |
| 3055.1 | 2.2 |

表 B.2 GBW13654 对乙酰氨基酚拉曼频移标准物质

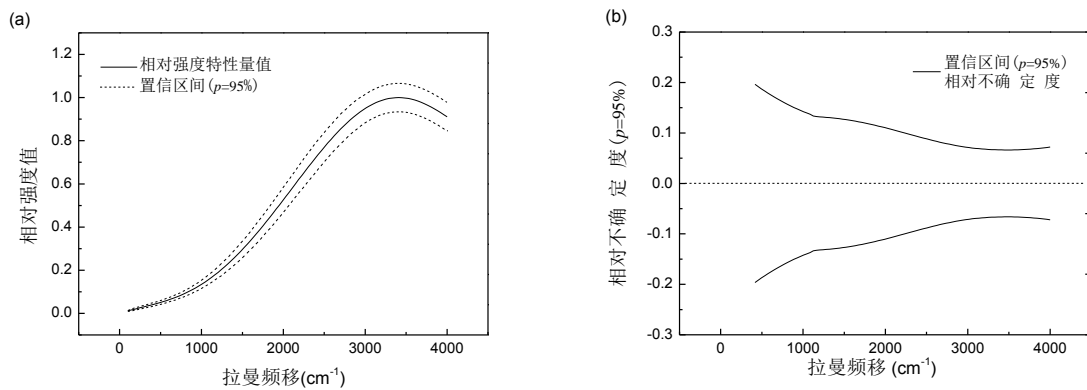
| 拉曼频移(cm^{-1}) | 扩展不确定度 $U(k=2)$ (cm^{-1}) | 拉曼频移(cm^{-1}) | 扩展不确定度 $U(k=2)$ (cm^{-1}) |
|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| 214.1 | 2.3 | 1168.2 | 2.2 |
| 328.8 | 2.1 | 1236.5 | 2.2 |
| 391.8 | 2.1 | 1277.7 | 2.3 |
| 465.3 | 2.1 | 1324.4 | 2.3 |
| 504.3 | 2.3 | 1371.2 | 2.3 |
| 651.8 | 2.4 | 1515.2 | 2.1 |
| 710.9 | 2.1 | 1561.4 | 2.3 |
| 797.1 | 2.3 | 1648.5 | 2.5 |
| 834.0 | 2.2 | 2930.4 | 2.2 |
| 857.5 | 2.2 | 3064.6 | 2.1 |
| 968.5 | 2.2 | 3101.9 | 2.3 |
| 1104.6 | 2.5 | 3324.6 | 2.2 |

表B.3 拉曼频移校准用有证标准物质名称及编号

| 编号 | 名称 |
|----------|----------------|
| GBW13651 | 硫拉曼频移标准物质 |
| GBW13652 | 萘拉曼频移标准物质 |
| GBW13653 | 环己烷拉曼频移标准物质 |
| GBW13654 | 对乙酰氨基酚拉曼频移标准物质 |

B.2 拉曼相对强度有证标准物质

满足本标准仪器校准需求的拉曼相对强度有证标准物质有激发波长 514.5 nm 的拉曼光谱相对强度标准物质 (GBW13650)，拉曼谱图特性量值及其扩展不确定度见图B.1。



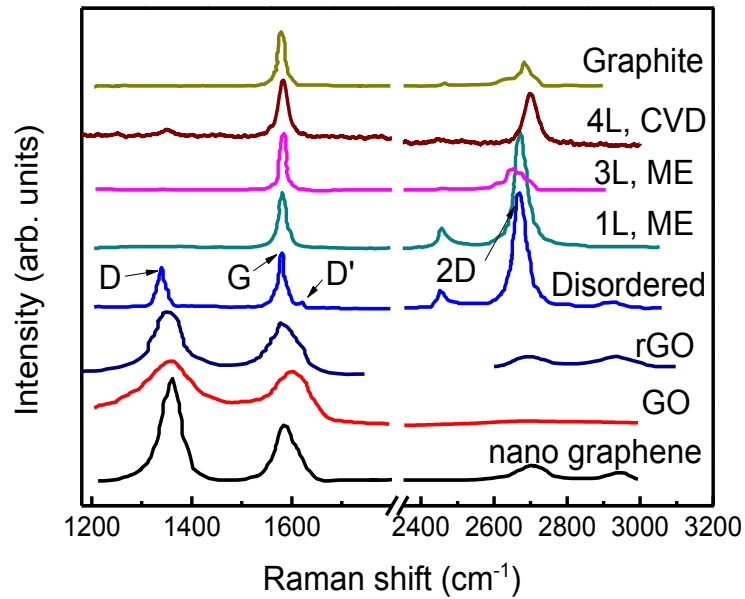
(a) 相应拉曼频移下的相对强度与置信区间 ($p=95\%$) (b) 相应拉曼频移下相对强度值的相对不确定度

图B.1 GBW13650拉曼谱图相对强度值

附录 C
(资料性附录)
石墨烯材料的拉曼谱图

C.1 不同制备方法石墨烯的拉曼谱图

图C.1显示了不同制备方法石墨烯的拉曼光谱^[1-3]。



(L: 层数; CVD: 化学气相沉积; ME: 机械剥离法; rGO: 还原氧化石墨烯; GO: 氧化石墨烯)

图 C.1 不同制备方法石墨烯的拉曼光谱

C.2 氧化石墨烯、还原氧化石墨烯的拉曼光谱

不同企业和高校提供的氧化石墨和还原氧化石墨烯粉体和浆料的拉曼光谱如图C.2。

图 C.2 不同企业和高校提供的氧化石墨和还原氧化石墨烯粉体和浆料的拉曼光谱

对还原氧化石墨烯，除了D峰与G峰的强度比 I_D/I_G ，需要结合2D峰判定石墨烯相对纯度。理论上，当氧化石墨烯还原后，石墨片上的含氧官能团会被除去， sp^2 碳网络结构的有序化程度会增加， sp^2 区域会变大， I_D/I_G 的值会减小。而实际上，大量的 sp^3 杂化碳原子脱氧后会重新形成新的 sp^2 杂化区域，而重新形成的 sp^2 区域比氧化石墨烯的小，使还原后石墨烯的平均 sp^2 区域尺寸变小，数量增多，反映在拉曼谱图上就是 I_D/I_G 逐渐增强。

拉曼光谱法区分氧化石墨烯和寡层石墨较为困难，需结合多种方法及本系列的其他标准对石墨烯材料进行判断。

C.3 AB堆垛石墨烯的层数判断

对AB堆垛的石墨烯，可以通过G峰强度、G峰与2D峰的强度比、2D峰的半高宽和峰型判断石墨烯层数。

对于单层石墨烯，2D峰是完美的洛伦兹对称峰。随着层数的增加，对称性降低，2D峰分裂成多个重迭的峰。

G峰频率随层数增加向低波数位移，与层数的倒数成线性关系。G峰位置亦受温度、掺杂和应力的影响^[4]。

G峰与2D峰的强度比也常用作石墨烯层数的判断依据。2D峰半高宽约 30 cm^{-1} 且G/2D的强度比 $I_G/I_{2D} < 0.7$ 时，判断为单层石墨烯。2D峰半高宽约 50 cm^{-1} 且 $0.7 < I_G/I_{2D} < 1$ 时，判断为双层石墨烯。

对于 sp^2 碳材料，除了典型的拉曼D峰、G峰和2D峰，还有石墨烯层间的剪切模引起的C峰（一般出现在 $25\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ ），石墨烯层间呼吸振动引起的呼吸模（通常研究其位于 $145\text{-}220\text{ cm}^{-1}$ 的倍频峰），和其他二阶的和频与倍频的拉曼峰（ $1650\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ ）。这些拉曼信号由于其强度较弱而容易被忽略，然而这些拉曼特征峰的峰位、峰型和强度对其层数和层间堆垛方式均具有很强的依赖性。随着材料和设备的发展，通过对这些弱信号的拉曼光谱进行分析，有助于进一步研究石墨烯中电子-电子、电子-声子相互作用及其拉曼散射过程。

C.4 石墨烯缺陷

拉曼光谱是判断石墨烯缺陷类型和缺陷密度的有效技术手段。D峰代表的是石墨烯中 sp^2 杂化碳原子环的呼吸振动模式，表现的是碳晶格的缺陷和无序度。石墨和高品质石墨烯中，D峰一般非常弱。D峰的强度和样品中的缺陷程度成比例关系。由于石墨烯的带隙为零，通过化学修饰在 sp^2 碳上引入 sp^3 碳缺陷是打开石墨烯带隙的重要方法之一，因而D峰也是衡量其化学修饰程度的重要的指标。

附录 D
(资料性附录)
测试报告格式示例

D.1 石墨烯拉曼光谱表征检测报告格式示例见表 D.1。

表 D.1 石墨烯拉曼光谱表征检测报告格式示例

| | | |
|---------|----------------------------|--|
| 实验环境条件 | 温度 | |
| | 湿度 | |
| 样品信息 | 样品名称及来源 | |
| | 样品编号 | |
| 依据的技术规范 | 技术规范编号 | |
| 实验条件 | 仪器型号 | |
| | 检测范围 | |
| | 激光波长 | |
| | 激光功率密度 | |
| | 显微镜物镜 | |
| | 光栅密度 | |
| | 扫描范围 | |
| | 积分时间 | |
| 拉曼光谱 | 拉曼光谱 | |
| | 典型拉曼频移及其半峰宽 | |
| | I_G/I_{2D} 、 I_D/I_G 等 | |
| | C 峰、D'峰等信息 | |
| 检测单位 | 单位名称 | |
| | 检测人 | |
| | 检测日期 | |

附录 E

(资料性附录)

标准起草单位和主要起草人

本标准负责起草单位：中国计量科学研究院、中国计量大学、深圳市八六三新材料技术有限公司、中国科学院山西煤炭化学研究所、北京理化分析测试中心、深圳石墨烯创新中心有限公司、广州特种承压设备检测研究院、深圳市电源技术学会、福建永安市永清石墨烯研究院有限公司、安徽工业大学、深圳华烯新材料有限公司、兵器工业集团第五三研究所、广东工业大学分析测试中心、掘场（中国）贸易有限公司。

本标准主要起草人：姚雅萱、任玲玲、田颖、陈寿、王鑫、陈成猛、黄显虹、高峡、魏晓晓、孙威、黎佩珊、张瑞芳、杜鸿达、刘庆运、成小娟、鲁毅、郭国建、王建峰、王莹、宋巍、濮玉梅。

参考文献

- [1] A.J. Pollard, K.R. Paton, C.A. Clifford, E. Legge, Characterisation of the structure of graphene, Good Practice Guide No. 145, National Physics Laboratory, 2017
- [2] Y. Yao, L. Ren, S. Gao, S. Li, Histogram method for reliable thickness measurements of graphene films using atomic force microscopy (AFM), *J. Mater. Sci. Technol.*, 8 (2016) 815-820
- [3] 吴娟霞, 徐华, 张锦, 拉曼光谱在石墨烯结构表征中的应用, *化学学报*, 72 (2014) 301-318 A
- [4] J. Wu, M. Lin, X. Cong, H. Liu, P. Tan, Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices, *Chem. Soc. Rev.*, 47 (2018) 1822-1873
-